

稀土对 Mg-Al 镁合金组织和性能影响研究进展

李上民¹ 杨明波¹ 李春雨¹ 刘 运¹ 宋 洁¹ 程仁菊^{1,2} 刘文君¹

(1.重庆理工大学材料科学与工程学院; 2.重庆文理学院微纳米材料工程与技术重庆市高校重点实验室)

摘 要 Mg-Al 系镁合金是有发展前途的低成本镁合金,利用合金化和微合金化改性 Mg-Al 系镁合金得到重视。综述了稀土元素在 Mg-Al 系镁合金中的作用及研究现状,重点分析了轻稀土元素(La、Ce、Pr、Nd 和 Sm)、重稀土元素(Y、Gd、Dy、Ho、Er、Yb 和 Lu)和 Sc 元素对 Mg-Al 系镁合金显微组织、力学性能和耐蚀性能的影响,并指出了稀土元素改性 Mg-Al 系镁合金存在的问题及未来的发展方向。

关键词 镁合金; Mg-Al 系合金; 稀土元素

中图分类号 TG146.22; TG113.25

文献标志码 A

DOI:10.15980/j.tzzz.2022.03.011

开放科学(资源服务)标识码(OSID):



Research Progress in Effects of Rare-earth Elements on Microstructures and Properties of Mg-Al Alloys

Li Shangmin¹, Yang Mingbo¹, Li Chunyu¹, Liu Yun¹, Song Jie¹, Cheng Renju^{1,2}, Liu Wenjun¹

(1.Materials Science and Engineering College, Chongqing University of Technology;

2.Chongqing University Key Laboratory of Micro/Nano Materials Engineering and Technology, Chongqing University of Arts and Sciences)

Abstract: Mg-Al series alloys belong to potential magnesium alloys with low-cost. The modification of Mg-Al series alloys by alloying and micro-alloying is paid attention. The role and research status of rare earth elements in Mg-Al based alloys were reviewed, especially the effects of light rare earth elements(La, Ce, Pr, Nd and Sm), heavy rare earth elements(Y, Gd, Dy, Ho, Er, Yb and Lu) and Sc elements on the microstructure, mechanical properties and corrosion resistance of Mg-Al series alloys, and the existing problems and future development about the modification of Mg-Al series alloys by rare earth elements were also pointed out.

Key Words: Magnesium Alloys, Mg-Al Series Alloys, Rare-earth Elements

收稿日期:2021-06-23; **修改稿收到日期:**2021-08-19

基金项目:重庆市技术创新与应用发展专项资助项目(cstc2019jscx-mbxdX0031, cstc2020jscx-msxmX0215);微纳米材料工程与技术重庆市高校重点实验室开放基金资助项目(KFJJ2003)

第一作者简介:李上民,男,1996 年出生,硕士研究生,重庆(400050),E-mail:lishangmin2021@163.com

通信作者:杨明波,男,1972 年出生,教授,重庆(400050),E-mail:yangmingbo@cqut.edu.cn

引用格式:李上民,杨明波,李春雨,等. 稀土对 Mg-Al 镁合金组织和性能影响研究进展[J]. 特种铸造及有色合金,2022,42(3):329-336.

LI S M, YANG M B, LI C Y, et al. Research progress in effects of rare-earth elements on microstructures and properties of Mg-Al alloys [J]. Special Casting & Nonferrous Alloys, 2022, 42(3):329-336.

[20] DAOUDI M I, TRIKI A, REDJAIMIA A. DSC study of the kinetic parameters of the metastable phases formation during non-isothermal annealing of an Al-Si-Mg alloy[J]. Journal of Thermal Analysis and Calorimetry, 2010, 104(2): 627-633.

[21] GUO M X, ZHANG Y D, LI G J, et al. Solute clustering in Al-Mg-Si-Cu-(Zn) alloys during aging[J]. Journal of Alloys and Compounds, 2019, 774: 347-363.

[22] WOLVERTON C. Solute-vacancy binding in aluminum[J]. Acta Materialia, 2007, 55(17): 5 867-5 872.

[23] WOLVERTON C. Crystal structure and stability of complex precipitate phases in Al-Cu-Mg-(Si) and Al-Zn-Mg alloys[J]. Acta Materialia, 2001, 49(16): 3 129-3 142.

[24] ZHU S, LI Z, YAN L, et al. Effects of Zn addition on the age

hardening behavior and precipitation evolution of an Al-Mg-Si-Cu alloy[J]. Materials Characterization, 2018, 145: 258-267.

[25] SAITO T, EHLERS F J H, LEFEBVRE W, et al. HAADF-STEM and DFT investigations of the Zn-containing β'' phase in Al-Mg-Si alloys[J]. Acta Materialia, 2014, 78(78): 245-253.

[26] SAITO T, WENNER S, OSMUNDSEN E, et al. The effect of Zn on precipitation in Al-Mg-Si alloys[J]. Philosophical Magazine, 2014, 94(21): 2 410-2 425.

[27] CAI Y H, WANG C, ZHANG J S. Microstructural characteristics and aging response of Zn-containing Al-Mg-Si-Cu alloy[J]. International Journal of Minerals, Metallurgy and Materials, 2013, 20(7): 659-664.

(编辑:栗万仲)

镁合金作为最轻质的金属结构材料之一,具有比强度和比刚度高、加工性能好、减震性和电磁屏蔽优良以及可回收利用等特点,在汽车、航空航天、轨道交通及电子通信等领域应用前景广阔^[1,2]。Mg-Al 系合金在兼顾成本和性能方面优势明显,其开发应用一直受到广泛关注。然而,与铝合金相比,现有 Mg-Al 系镁合金的常温 and 高温性能还相对较差,无法满足工业生产的要求,从而使其应用受到很大的限制^[3,4]。为开发高性能低成本的 Mg-Al 系合金和通过对其综合性能的改善来扩大应用范围,研究者从合金化和微合金化角度出发,对合金元素影响 Mg-Al 系合金的显微组织和力学性能方面开展了大量的研究,尤其是稀土元素影响的研究^[5~7]。基于此,本课题对不同稀土元素影响 Mg-Al 系合金显微组织和力学性能的研究成果进行了综述,以期高性能低成本新型 Mg-Al 系镁合金的开发应用提供参考。

1 稀土在 Mg-Al 合金中的作用

稀土主要分为轻稀土和重稀土,其中轻稀土又称铈族稀土,包括 La、Ce、Pr、Nd、Sm、Pm、Eu 等。重稀土又称钇族稀土,包括 Gd、Dy、Ho、Er、Tb、Tm、Yb、Lu 等。此外,Y 和 Sc 也归为稀土之列。其中,以 Y、La、Ce、Nd、Sm、Gd 等在镁合金中的应用较为广泛。总体而言,轻稀土和重稀土在 Mg-Al 系合金中的作用主要包括净化熔体、细化组织、提高力学性能和阻燃性能、增强耐蚀性能等。主要是 3 个方面:①净化熔体,由于稀土化学性质活泼,易与镁合金熔体中的氢和氧等杂质元素结合,从而在熔炼过程中达到除气和除杂的净化作用;②提高阻燃性能和腐蚀性能,稀土加入镁合金后,会在镁合金表面形成一层致密氧化膜,从而使氧化燃烧的倾向降低。同时,稀土还会在镁合金中形成含稀土第二相,减少 Mg-Al 系合金中 $Mg_{17}Al_{12}$ 相数量,从而降低电化学腐蚀倾向并因此提高耐蚀性能;③细化组织和提高力学性能,在镁合金凝固过程中,稀土在镁合金中形成的第二相会富集在固-液界面前沿,导致过冷度增大并因此细化晶粒和第二相,从而通过细晶强化使镁合金的力学性能得到提升。此外,由于稀土在镁合金中存在一定的固溶度,还可通过固溶强化和时效强化等作用,使其力学性能得到进一步提高。

2 轻稀土对 Mg-Al 合金组织性能的影响

表 1 为含轻稀土的部分 Mg-Al 系合金的室温力学性能。目前,在 Mg-Al 系合金中得到应用的轻稀土主要为 La、Ce、Pr、Nd 和 Sm,其中又以 Ce 和 Nd 的应用

较多,其主要通过合金化和微合金化改性 AZ61、AZ91D、AZ31、AM50、AZ91 和 AZ80 等镁合金,通过改善其组织而提高力学性能,从而扩大 Mg-Al 系合金的应用范围。

表 1 含轻稀土的部分 Mg-Al 系合金的力学性能^[8~27]

合金成分	合金状态	室温力学性能		
		抗拉强度/MPa	屈服强度/MPa	伸长率/%
AZ61+0.5La	金属型铸造+铸态	166	—	5.7
AZ61+1.0La		179	—	6.5
AZ61+1.5La		172	—	3.7
AZ91D+0.5Ce	金属型铸造+退火态	215	—	14.1
AZ91D+1.0Ce		234	—	17.2
AZ91D+1.5Ce		256	—	18.8
AZ91D+2.0Ce		246	—	17.9
AZ31+0.5Ce	轧制态	315	253	5.9
AZ31+1.0Ce		321	259	6.9
AZ31+1.5Ce		314	255	6.1
AM50+0.5Ce	金属型铸造+铸态	160	95	3.8
AM50+1.0Ce		170	101	4.7
AZ91+0.4Pr	金属型铸造+铸态	200	105	4.5
AZ91+0.8Pr		228	137	6.8
AZ91+1.2Pr		222	128	6.2
AZ61+0.8Pr	金属型铸造+铸态	176	—	6.6
AZ61+1.2Pr		202	—	9.8
AZ61+1.6Pr		172	—	8.8
AZ61+2.0Pr		160	—	8.0
AZ80+0.5Nd	金属型铸造+铸态	208	95	7.6
AZ80+1.0Nd		224	104	8.4
AZ80+1.5Nd		213	94	8.0
AZ31+0.4Nd	金属型铸造+铸态	175	76	12.6
AZ31+0.8Nd		181	80	13.5
AZ31+1.0Nd		197	79	14.2
AZ31+1.5Nd		174	73	11.1
AZ61+0.5Sm	金属型铸造+T6 热处理	235	130	4.83
AZ61+1.0Sm		248	139	5.07
AZ61+1.5Sm		260	156	5.21
AZ61+2.0Sm		252	146	5.14

2.1 La 的影响

La 在 Mg-Al 系合金中的添加量一般不超过 1%,在 Mg-Al 系合金中单独添加一定量的 La 会对合金的显微组织、力学性能和耐蚀性能等 3 方面产生影响。① La 会造成成分过冷使合金晶粒细化,细化 β - $Mg_{17}Al_{12}$ 相且形成了大量细小的 β 析出相,并在晶界处形成呈针状和骨骼状的 $Al_{11}La_3$ 相。同时,La 还可细化合金的热处理组织,原因可能与 $Al_{11}La_3$ 相在热处理过程中会影响 Al 原子扩散从而改变 $Mg_{17}Al_{12}$ 相的形态与分布有关^[8~10];② La 会形成弥散分布于晶界处的 $Al_{11}La_3$ 相,从而产生弥散强化作用和通过阻碍位错移动提高合金强度,同时由于 $Al_{11}La_3$ 相的热稳定性高,因而有利于提

高合金的高温性能。然而,当 La 含量超过 1% 时,会形成大量的针状 $\text{Al}_{11}\text{La}_3$ 相,由于其对基体具有割裂作用,从而使强化效果降低^[8,10];③当 La 含量低于 1% 时,会明显改善合金的耐蚀性能。然而,当 La 含量超过 1% 时,La 添加会显著降低合金的耐腐蚀性能,原因在于过量的 La 会与 Al 发生反应生成 $(\text{Al}, \text{Mg})_{11}\text{La}_3$ 相,从而导致 α -Mg 基体中 Al 含量减少并形成一定的贫 Al 区。此外,一定量的 La 与 Nd 和 Ce 等其他稀土元素复合添加,也会对 Mg-Al 系合金的显微组织、力学性能和耐蚀性能产生积极影响,原因在于复合添加的稀土会在合金显微组织中形成不同的稀土相,其相互叠加交错可以很好地钉扎晶界和阻碍滑移运动,从而有利于强度提高^[9,11]。同时,复合添加明显细化 β 相,形成具有类似网状结构的相,这种相可以有效地抑制腐蚀过程。形成的 Al-La 相具有较高的电位,使得合金的耐蚀性能明显改善^[11,12]。

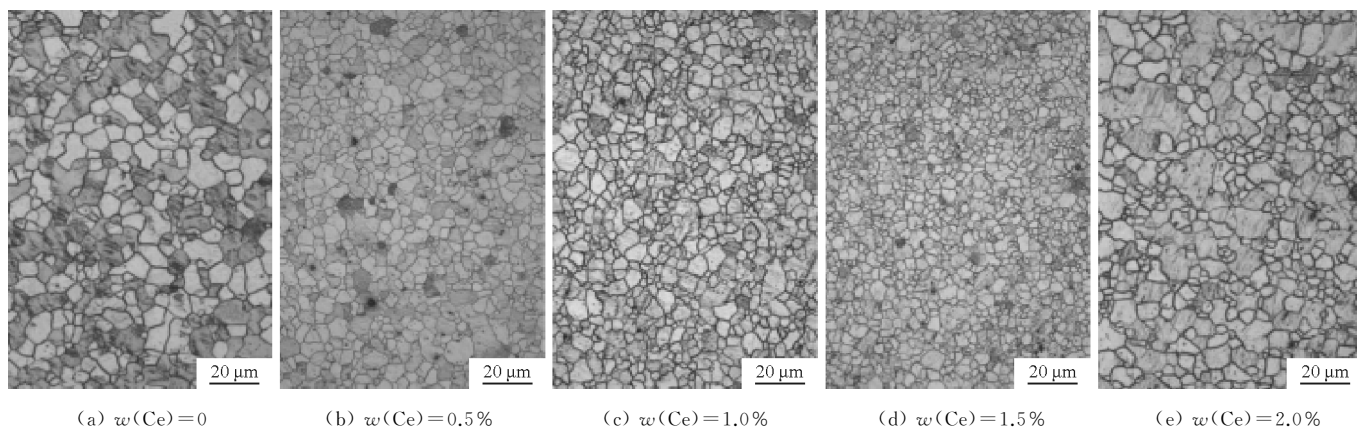


图 1 AZ91- x Ce 镁合金铸态组织^[13]

Fig.1 Microstructure of as-cast AZ91- x Ce magnesium alloys^[13]

能得到进一步提高。

2.3 Pr 的影响

Pr 会在 Mg-Al 合金中形成条状 $\text{Al}_{11}\text{Pr}_3$ 相,并随着 Pr 含量增加, $\text{Al}_{11}\text{Pr}_3$ 相的尺寸和数量会显著增加。同时,生成的 $\text{Al}_{11}\text{Pr}_3$ 相会抑制 $\text{Mg}_{17}\text{Al}_{12}$ 相的形成,并使其

2.2 Ce 的影响

Ce 在 Mg-Al 系合金中的添加量一般不超过 1%,在 Mg-Al 系合金中单独添加一定量的 Ce 会对合金的显微组织、力学性能和耐蚀性能产生较大影响:①由于 Ce 和 Mg 的电负性差异较大,镁合金中的 Al 会优先与 Ce 生成第二相,从而使得镁合金铸态组织中的 β - $\text{Mg}_{17}\text{Al}_{12}$ 相数量减少、变细,细化了铸态晶粒组织。同时,晶内及晶界处出现长针状和点块状的稀土相^[13~15];②一方面 Ce 可以减少镁合金晶界析出相使得晶粒细化,另一方面 Ce 原子固溶于 α -Mg 基体中引起晶格畸变,会有效阻碍晶体内部的位错运动,并最终通过细晶强化和固溶强化使镁合金力学性能提高,但当 Ce 含量过高时,镁合金的晶粒发生粗化(见图 1)^[15,16];③Ce 可以有效地提高 α -Mg 基固溶体的耐蚀性能,还因形成的稀土第二相使得 β - $\text{Mg}_{17}\text{Al}_{12}$ 相均匀分布,也可阻碍腐蚀作用^[11]。同时还发现,Ce 和 La 复合添加还可使镁合金的耐蚀性

从网状分布转变为孤立岛状分布,细化了镁合金的铸态组织^[17,18]。另外,添加一定量的 Pr 可以细化晶粒,从而使镁合金力学性能提高,同时,Pr 可减少低熔点 $\text{Mg}_{17}\text{Al}_{12}$ 相的数量并形成高熔点的 $\text{Al}_{11}\text{Pr}_3$ 相(见图 2),从而有利于改善镁合金的高温性能和抗蠕变性

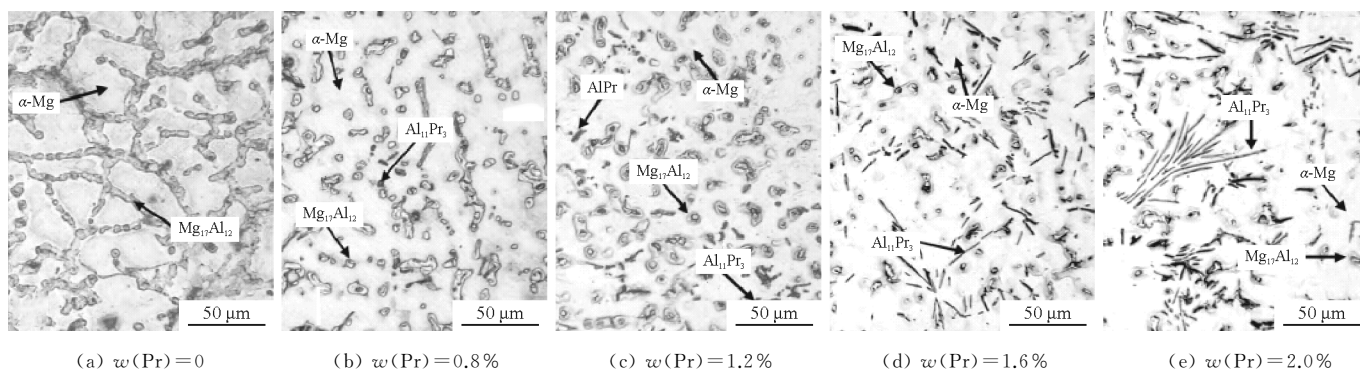


图 2 AZ61- x Pr 镁合金的铸态组织^[18]

Fig.2 Microstructure of as-cast AZ61- x Pr magnesium alloys^[18]

能^[17~19]。吴烁等^[19]发现在 AZ91 镁合金中添加 1.0% 的 Pr,其抗拉强度和伸长率分别提高了 21% 和 26%。YOU Z Y 等^[18]发现在 AZ61 合金中添加 1.2% 的 Pr 时,镁合金组织最为细小,力学性能最佳,当 Pr 含量超过 1.2% 时,镁合金晶粒变得粗大,力学性能降低。添加 Pr 可显著提高镁合金的自腐蚀电位,从而明显改善镁合金的耐腐蚀性能^[20]。

2.4 Nd 的影响

Nd 在 Mg 中的固溶度相对较高,是有效提高 Mg-Al 系合金性能的重要元素。Nd 添加对 Mg-Al 系合金显微组织、力学性能和耐蚀性能的影响如下:①Nd 的添加会在晶内形成点状化合物颗粒的 Al-Nd 相,同时细化镁合金组织,且片层状的 β 相数量减少,尺寸减小,沿着晶界呈不连续的细小块状分布^[9,21~23];②Nd 添加可同时改善镁合金的强度和伸长率,且添加 1% 的 Nd 可获得强度和韧性较佳的镁合金,其原因主要与 Al_4Nd 相的形成有关,弥散和均匀分布在基体内的 Al_4Nd 相不但可起到弥散强化作用,还可抑制 $\text{Mg}_{17}\text{Al}_{12}$ 相生成,细化晶粒尺寸,起到一定的细晶强化作用。至于 Nd 添加提高镁合金伸长率的原因,其主要在于凝固过程中 Nd 原子易在固/液界面前沿偏聚引起成分过冷,从而降低了 Mg 原子的扩散速度,抑制晶粒长大和细化晶粒尺寸。然而,添加过量的 Nd,会使 Al_4Nd 相的数量增多、分布不均匀且变得粗大,从而不利于合金性能的改善^[21~23];③Nd 添加有助于增加镁合金的钝化能力和减小镁合金的腐蚀电流密度,从而使镁合金获得更好的耐蚀性能。然而,过量的 Nd 会形成大量 Al-Nd 化合物,使 $\alpha\text{-Mg}$ 相中 Al 含量减少,从而形成贫 Al 区,导致镁合金耐蚀性能变差^[24]。此外,研究还发现,Nd 和 Gd 复合添加较单独添加 Nd 可使 Mg-Al 系镁合金获得更高的综合力学性能,原因可能与 Gd 含量对 Al-Nd 相的数量、尺寸和形貌及其分布产生影响有关^[22]。

2.5 Sm 的影响

Sm 与 Mg 的原子半径相近,在镁合金中的固溶度相对较大,因此可利用 Sm 产生的固溶强化和析出强化来提升 Mg-Al 系镁合金的力学性能^[25]。此外,加入适量 Sm 还可细化镁合金组织,从而通过细晶强化提高力学性能,而细化合金组织的原因在于 Sm 为表面活性元素,在 β 相生长过程中可以吸附在其生长尖端,起到抑制 β 相的生长、细化 β 相尺寸的作用。同时,稀土 Sm 与 Al 发生共晶反应生成 Al-Sm 相,在镁合金凝固过程中,被推移到固液界面前沿,阻碍枝晶的自由生长,细化铸态组织。形成的 Al_3Sm 相可作为 $\alpha\text{-Mg}$ 晶粒的异质形核核心,细化晶粒。但当 Sm 含量过高时,会在镁合

金组织中产生成分偏析,从而造成应力集中,导致镁合金的力学性能降低^[25~27]。此外,Sm 添加到 AZ 系镁合金中,可以降低 $\alpha\text{-Mg}$ 基体和 β 相之间的自腐蚀电位(见图 3),同时生成的 Al-Sm 相具有相对较高的自腐蚀电位,并且可以减少作为电腐蚀阴极的 β 相的有效面积,从而提升了镁合金的耐腐蚀性能^[28,29]。

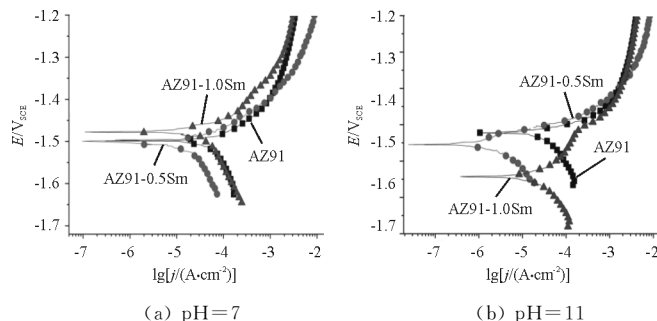


图 3 Sm 对 AZ91 镁合金在不同 pH 值 0.1 mol/L 的 NaCl 溶液中动电位极化的影响^[28]

Fig.3 Effects of Sm on the potentiodynamic polarisation in 0.1 mol/L NaCl solution with different pH for AZ91 alloys^[28]

3 重稀土对 Mg-Al 合金组织性能的影响

目前,在 Mg-Al 系合金中得到应用的重稀土主要集中在 Y、Gd、Dy、Ho、Er、Yb 和 Lu 上,其中又以 Y 和 Gd 的应用相对较多。主要通过合金化和微合金化改性 AZ61、AZ91D 和 AZ91 等镁合金,以改善这些合金的力学性能并拓展其应用范围。表 2 为含重稀土的部分 Mg-Al 系合金的室温力学性能^[30~43]。

表 2 含重稀土的部分 Mg-Al 系合金的力学性能^[30~43]

Tab.2 Mechanical properties of parts of Mg-Al series alloys containing heavy rare earth elements

合金成分	合金状态	抗拉强度/MPa	屈服强度/MPa	伸长率/%
AZ61+0.5Y	轧制	333	222	6.3
AZ61+0.9Y		372	259	7.3
AZ61+1.4Y		306	213	4.6
AZ91D+0.4Y	金属型铸造	150	—	5.1
AZ91D+0.6Y		165	—	6.3
AZ91D+0.8Y		158	—	5.7
AZ91D+1.0Y		148	—	4.1
AZ61+1.0Gd	金属型铸造+T6 热处理	261	—	10.4
AZ61+2.0Gd		285	—	15.1
AZ61+3.0Gd		249	—	10.9
AZ61+0.5Ho	金属型铸造	162	—	9.0
AZ61+1.0Ho		208	—	13.2
AZ61+1.5Ho		179	—	12.1
AZ61+2.0Ho		158	—	6.7
AZ91+1.0Er	金属型铸造	193	112	3.2
AZ91+2.0Er		211	135	2.2
AZ91D+0.4Yb	金属型铸造	178	102	3.2
AZ91D+0.8Yb		186	114	4.4
AZ91D+1.2Yb		205	123	4.9

3.1 Y 的影响

Y 在 Mg 中有较大的固溶度, Y 对 Mg-Al 系镁合金显微组织、力学性能和耐蚀性能的影响如下: ① Y 会优先与 Al 形成 Al-Y 相 (Al_2Y 相和/或 Al_3Y 相), 而 Al-Y 相会阻碍 $\text{Mg}_{17}\text{Al}_{12}$ 相生长和作为 $\alpha\text{-Mg}$ 晶粒与 $\text{Mg}_{17}\text{Al}_{12}$ 相的异质形核质点。同时, Y 会降低凝固时的过冷度, 从而细化镁合金组织^[30,31]; ② 一方面 Y 可较多固溶于基体中, 从而通过固溶强化改善合金的力学性能; 另一方面, Y 会形成高熔点 Al-Y 相, 其弥散分布和良好的热稳定性会使高温性能得到提高; 同时, 少量 Y 能将镁合金中的部分 $\text{Mg}_{17}\text{Al}_{12}$ 相从网状转变为粒状, 从而提升合金的强韧性; 然而, 如果 Y 含量过高, 将会形成大量分布不均匀的含 Y 相, 从而损害合金的力学性能^[31,32]; ③ Y 会明显改善耐蚀性能, 原因主要与以下两个方面有关: 一是形成的 Al-Y 相可抑制 $\text{Mg}_{17}\text{Al}_{12}$ 相

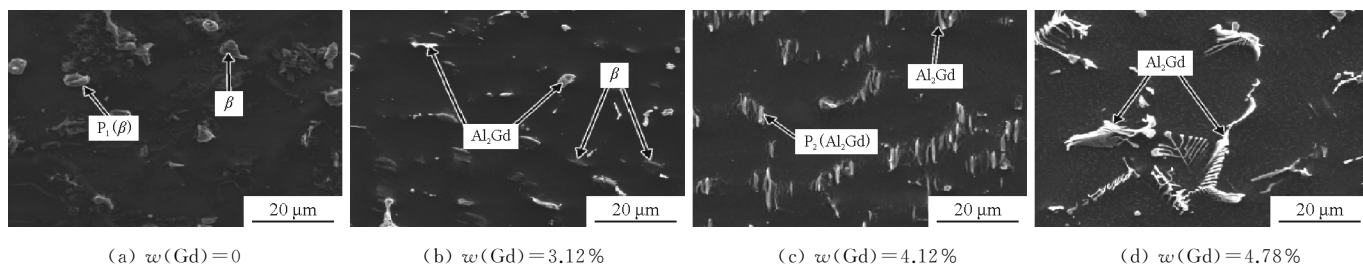


图 4 AZ31-xGd 镁合金铸态组织的 SEM 形貌^[36]

Fig.4 SEM images of as-cast AZ31-xGd magnesium alloys^[36]

降低基体与第二相间的微电偶腐蚀^[36]。

3.3 Ho 和 Er 的影响

Ho 在 Mg-Al 系镁合金中的作用主要集中在改善其力学性能和耐蚀性能两个方面, 相对较佳的添加量一般在 1.0% 左右^[37~39]。Ho 主要通过细晶强化及析出相强化等方式来改善力学性能, 其中细晶强化主要是由于镁合金凝固时, Ho 可起到阻止元素扩散和引起成分过冷, 从而提高形核率和细化晶粒尺寸, 而析出强化则主要是由于 Ho 添加可形成含 Ho 第二相, 可以有效地阻止晶界滑移, 从而使得镁合金力学性能得到改善^[38]。另外, Ho 添加可阻碍 $\text{Mg}_{17}\text{Al}_{12}$ 相长大并减小其尺寸, 使得镁合金自腐蚀过程中 $\text{Mg}_{17}\text{Al}_{12}$ 相的阴极作用弱化, 同时抑制点蚀生成和增强自腐蚀电位 (见图 5), 从而增强镁合金的耐蚀性能^[39]。

Er 在 Mg 中的最大固溶度为 32.7%, 且随着温度降低, 固溶度减小, 因此其添加到 Mg-Al 系镁合金中会通过细晶强化和固溶强化等强化机制使合金的性能得到提高^[40]。一方面, Er 添加会使 $\text{Mg}_{17}\text{Al}_{12}$ 相的分布更为弥散, 从而有效地降低该相对基体的割裂作用。另一方面, 形成的细小颗粒状 Al-Er 相对晶界有很好的钉扎作用。然而, Er 含量过高会形成粗大的含 Er 相 (如

生成, 从而减少镁合金自身的电偶腐蚀; 二是形成的 Al-Y 相可细化晶粒和改善 $\text{Mg}_{17}\text{Al}_{12}$ 相的分布和形貌, 从而降低腐蚀电流密度^[33,34]。

3.2 Gd 的影响

Gd 在 Mg 镁合金中具有较大固溶度, 其添加到 Mg-Al 系镁合金中主要通过细晶强化、固溶强化和弥散强化等方式使镁合金的性能得到提高^[22]。Gd 可减少 Mg-Al 镁合金中 $\text{Mg}_{17}\text{Al}_{12}$ 相的数量和尺寸, 并改善 $\text{Mg}_{17}\text{Al}_{12}$ 相的形貌和分布, 从而改善合金的力学性能。同时, 由于 Gd 和 Mg 的电负性差异较小, Gd 会优先与 Al 生成针状或长块状的 Al_2Gd 相 (见图 4), 其弥散分布在合金组织中也可提升镁合金的综合力学性能^[35,36]。此外, Gd 添加还能改善镁合金的耐蚀性能, 原因在于 Gd 在抑制 $\text{Mg}_{17}\text{Al}_{12}$ 相形核长大的同时, 与 Al 结合形成 Al-Gd 相, 可阻碍腐蚀向基体内部扩展且

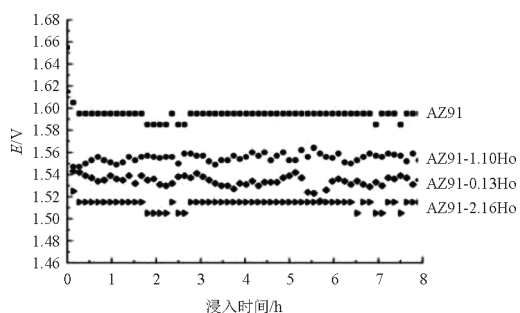


图 5 AZ91 和 AZ91-xHo 镁合金在 3.5% 的 NaCl + 饱和 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 溶液中的自腐蚀电位^[39]

Fig.5 Self-corrosion potential of AZ91 and AZ91-xHo magnesium alloys in 3.5% NaCl aqueous solution saturated by $\text{Mg}(\text{OH})_2$ ^[39]

Al_7ErMn_5 相), 从而导致合金力学性能降低^[40,41]。另外, 由于 Er 与 O 的亲和力大于 Mg, Er 会优先与氧生成一层致密的 Er_2O_3 氧化物, 从而使含 Er 的 Mg-Al 系镁合金具有较好的阻燃性能。此外, Er 还可提升合金的耐蚀性能, 原因可能与下列因素有关^[42]: ① Er 可以净化镁合金熔体, 减少合金中的杂质, 从而有利于腐蚀速率降低; ② Er 添加可以细化 $\text{Mg}_{17}\text{Al}_{12}$ 相和抑制镁合金的阴极析氢反应, 从而减弱自腐蚀电流密度; ③ Er 可以溶入镁合金的腐蚀产物膜中, 使其致密性得到提高,

从而有效阻碍腐蚀介质侵蚀基体。

3.4 Yb、Dy、Lu 的影响

与其他重稀土元素相比而言,稀土 Yb 在 Mg 中的固溶度相对较低^[43]。目前,Yb 添加对 Mg-Al 系镁合金的影响主要集中在显微组织和力学性能上。Yb 添加可细化 $Mg_{17}Al_{12}$ 相且使 $Mg_{17}Al_{12}$ 相从连续网状向离散状分布转变^[44]。同时,Yb 添加还会在镁合金晶界处形成 $Al_{11}Yb_3$ 相和 Al_6Mn_4Yb 相(见图 6)。Yb 添加改善镁合金的力学性能主要与细晶强化和析出强化等强化机制有关:一是细化镁合金晶粒和细化 $Mg_{17}Al_{12}$ 相并改变其形貌和分布,二是生成的 Al-Yb 化合物相主要分布在晶界附近,可有效阻碍位错运动和晶界滑移^[43]。

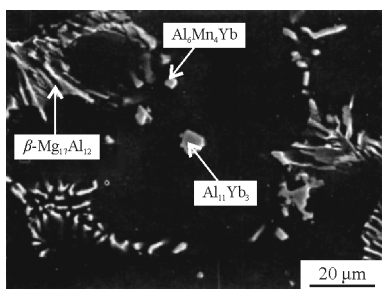


图 6 AZ91D-1.2Yb 镁合金的 SEM 照片^[43]

Fig.6 SEM image of AZ91D-1.2Yb alloy^[43]

在 Mg-Al 系镁合金中添加 Dy 主要用于改善其轧制性能和阻燃性能^[45~47]。由于 Dy 添加会形成 Al_2Dy 、 Al_4Dy 和 $MgDy_3$ 等稀土相,在凝固过程中阻碍晶粒长大,从而使轧制性能得到改善。同时,Dy 添加可析出形貌规则的弥散分布第二相,从而减少变形时发生裂纹的可能性,也一定程度上改善合金的轧制性能。总体而言,Mg-Al 系合金的轧制性能随着 Dy 含量的增加而提高,但如果 Dy 含量过高则会导致轧制性能下降,原因在于 Dy 与 Al 会形成大量的含 Dy 第二相,其富集在晶界易造成应力集中和形成裂纹^[45,46]。至于 Dy 添加提高阻燃性能,主要在于 Dy 添加会形成高熔点第二相且

可与基体形成致密的氧化膜,从而有效防止氧化^[47]。

在 Mg-Al 系镁合金中添加 Lu 主要用于改善其耐腐蚀性能^[48,49]。这主要在于 Lu 与 O 的结合力大于 Mg 与 O 的结合力,当添加 Lu 后,能在镁合金表面形成一层致密的 Lu-O 氧化物保护膜,提升了合金耐腐蚀性能(见图 7)。另外,也可能与 Lu 能降低腐蚀初始阶段的阴极动力学变化有关。但也有研究发现,Lu 改善耐蚀性能仅适用于铸态 Mg-Al 系镁合金,对热处理后的耐蚀性能改善不明显甚至会降低^[49]。

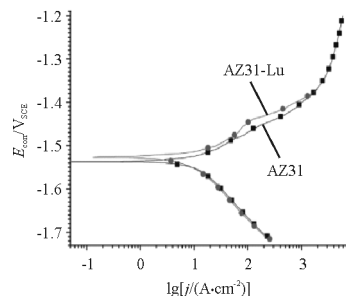


图 7 AZ31、AZ31-1Lu 的动电位极化结果^[49]

Fig.7 Potential polarization results of AZ31 and AZ31-1Lu^[49]

4 其他稀土对 Mg-Al 合金组织性能的影响

其他稀土元素主要指 Sc 元素,目前,Sc 改性 Mg-Al 系镁合金主要涉及 AZ91 镁合金。由于 Sc 在 Mg 中固溶度高,因此固溶强化作用明显。Sc 添加到 Mg-Al 系镁合金中,一部分固溶于 α -Mg 基体中,另一部分形成高熔点 Al-Sc 相^[50,51]。由于 Sc 与 Al 的电负性差值较大,微量 Sc 添加到 Mg-Al 系镁合金中后,将优先与 Al 生成 Al_3Sc 相,其在凝固过程中富集在固液界面前沿,会阻碍枝晶生长和增大固液界面处的成分过冷,从而导致合金组织细化(见图 8),加之形成的 Al_3Sc 相对晶界有很强的钉扎作用,从而使合金力学性能得到提高(见表 3)。此外,Sc 还可提高 Mg-Al 系镁合金的耐腐蚀性能,这可能与 Sc 添加会增大腐蚀电位、降低电流密度有关^[52]。虽然 Sc 有很大的应用潜力,但其价格昂

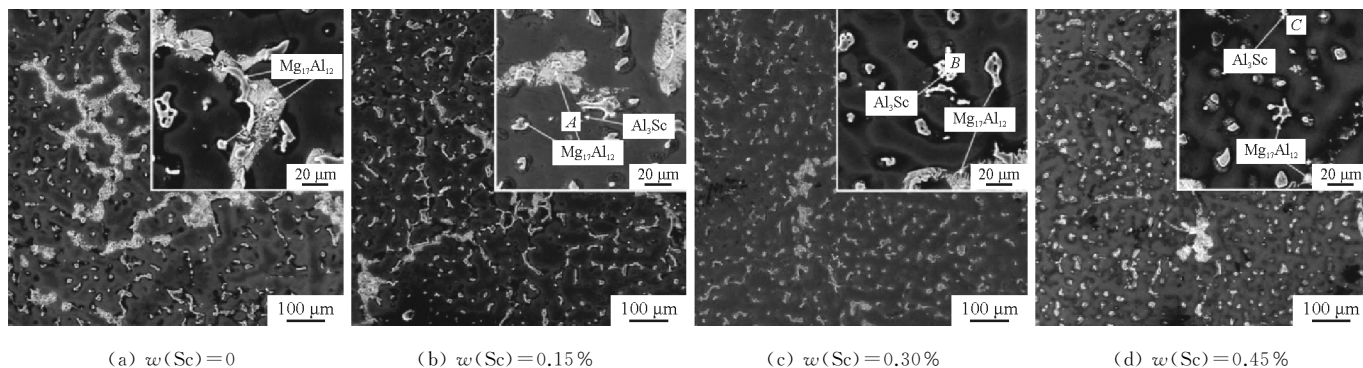


图 8 AZ91-xSc 镁合金铸态组织的 SEM 形貌^[50]

Fig.8 SEM images of as-cast AZ91-xSc magnesium alloys^[50]

表 3 含 Sc 的部分 Mg-Al 系镁合金的力学性能^[50]

Tab.3 Mechanical properties for parts of Mg-Al series alloys containing Sc

合金成分/%	合金状态	室温拉伸性能		
		抗拉强度/MPa	屈服强度/MPa	伸长率/%
AZ91+0.15Sc	金属型铸造+铸态	181	81	1.9
AZ91+0.30Sc		190	83	2.5
AZ91+0.45Sc		198	82	2.8
AZ91+0.15Sc	金属型铸造+T6热处理	206	115	2.6
AZ91+0.30Sc		206	116	3.1
AZ91+0.45Sc		206	116	3.4

贵,应用受到很大限制。

5 结 语

目前,尽管国内外围绕稀土影响 Mg-Al 系镁合金的组织和性能已开展了许多工作,并在合金相的形成、组织细化机制以及强化机理等方面取得了大量的成果。但总的看来,仍然存在相当多的问题需要解决,如:①稀土对现有 Mg-Al 系镁合金组织性能的影响还有待进一步深入和系统研究,尤其是不同加入量及热处理等对其组织性能的影响及其机制研究;②现有研究多集中在稀土单独添加上,缺乏不同稀土复合添加对现有 Mg-Al 系镁合金组织及性能影响的交互作用及其机制等研究;③对基于 Mg-Al 系镁合金的含稀土的新型镁合金的成分优化、熔铸工艺和热处理工艺优化及其成形工艺性能研究也不够深入。可以预计,随着这些问题的逐步解决,稀土在 Mg-Al 系镁合金的开发应用中必将发挥出巨大的作用,从而使镁合金的工业化应用进程得到进一步的拓展。

参 考 文 献

[1] SONG J, SHE J, CHEN D, et al. Latest research advances on magnesium and magnesium alloys worldwide[J]. Journal of Magnesium and Alloys, 2020, 8(1): 1-41.

[2] 蒋斌,刘文君,肖旅,等. 航空航天用镁合金的研究进展[J]. 上海航天, 2019, 36(2): 22-30.

[3] XIA X, SUN W, LUO A A, et al. Precipitation evolution and hardening in MgSmZnZr alloys[J]. Acta Materialia, 2016, 111: 335-347.

[4] PAN F, YANG M, CHEN X. A review on casting magnesium alloys; Modification of commercial alloys and development of new alloys[J]. Journal of Materials Science & Technology, 2016, 32(12): 1 211-1 221.

[5] 李波,刘峰,胡文鑫. 轻稀土资源在镁合金中的应用及研究进展[J]. 稀土, 2021(1): 1-7.

[6] MUTHURAJA C, AKALYA A, AHMED R R, et al. Experimental investigation and thermodynamic calculation of the phase equilibria in the Mg-rich region of Mg-Sn-Y alloys[J]. Journal of Alloys and Compounds, 2017, 695: 3 559-3 572.

[7] JUNG I, SANJARI M, KIM J, et al. Role of RE in the deformation and recrystallization of Mg alloy and a new alloy design concept for Mg-RE alloys[J]. Scripta Materialia, 2015, 102: 1-6.

[8] 杜磊,闫洪. La 对 AZ61 镁合金组织及性能的影响[J]. 材料热处理学报, 2012, 33(S1): 42-46.

[9] CUI P, HU M, JI Z, et al. Effect of La/Nd ratio on microstructure and mechanical properties of as-cast AZ91-x La/Nd alloy[J]. Materials Research Express, 2020, 7(2): 26 531-26 536.

[10] 黄碧浩,闫洪. 热处理对挤压态 AZ61-x La 镁合金组织和性能的影响[J]. 稀土, 2015,36(1):13-17.

[11] JIA R, YU S, LI D, et al. Study on the effect of mischmetal(La, Ce) on the micro-galvanic corrosion of AZ91[J]. Journal of Alloys and Compounds, 2019, 778: 427-438.

[12] AHLATCI H, KARA I H, TUREN Y, et al. Microstructure and corrosion properties of homogenized AZ31 and AZ31 + 1% La magnesium alloys[J]. Key Engineering Materials, 2017, 750: 107-112.

[13] 林洪,刘利. Ce 含量对 AZ91D 镁合金组织及性能的影响[J]. 铸造技术, 2017, 38(7): 1 578-1 580.

[14] CAI H, GUO F, REN X, et al. Effects of cerium on as-cast microstructure of AZ91 magnesium alloy under different solidification rates[J]. Journal of Rare Earths, 2016, 34(7): 736-741.

[15] 王少武,夏长清,吴安如. 稀土钪对 AZ31 镁合金显微组织和力学性能的影响[J]. 矿冶工程, 2006(4): 76-78.

[16] MERT F, ÖZDEMİR A, KAINER K U, et al. Influence of Ce addition on microstructure and mechanical properties of high pressure die cast AM50 magnesium alloy[J]. Transactions of Nonferrous Metals Society of China, 2013, 23(1): 66-72.

[17] CUI X, LIU H, MENG J, et al. Microstructure and mechanical properties of die-cast AZ91D magnesium alloy by Pr additions[J]. Transactions of Nonferrous Metals Society of China, 2010, 20(B7): 435-438.

[18] YOU Z Y, KANG J J, ZHANG W B, et al. Effect of Pr addition on microstructure and mechanical properties of AZ61 magnesium alloy[J]. China Foundry, 2014, 11(2): 103-107.

[19] 吴烁,吴庆捷,闫洪. 稀土元素 Pr 对挤压态 AZ91 镁合金微观组织与力学性能的影响[J]. 锻压技术, 2018, 43(9): 163-168.

[20] 孟赢,刘海峰,佟国栋. Pr 对 AZ91 压铸镁合金耐腐蚀性能的影响[J]. 汽车工艺与材料, 2010(12): 52-54.

[21] WANG Y, FU J, YANG Y. Effect of Nd addition on microstructures and mechanical properties of AZ80 magnesium alloys[J]. Transactions of Nonferrous Metals Society of China, 2012, 22(6): 1 322-1 328.

[22] JIANG N, CHEN L, MENG L, et al. Effect of neodymium, gadolinium addition on microstructure and mechanical properties of AZ80 magnesium alloy[J]. Journal of Rare Earths, 2016, 34(6): 632-637.

[23] ZHANG A, HAO H, LIU X, et al. Effects of precipitates on grain size and mechanical properties of AZ31-xNd magnesium alloy[J]. Journal of Rare Earths, 2014, 32(5): 451-457.

[24] ARRABAL R, MINGO B, PARDO A, et al. Role of alloyed Nd in the microstructure and atmospheric corrosion of as-cast magnesium alloy AZ91[J]. Corrosion Science, 2015, 97: 38-48.

- [25] SUN M, HU X, PENG L, et al. Effects of Sm on the grain refinement, microstructures and mechanical properties of AZ31 magnesium alloy[J]. Materials Science and Engineering, 2015, A620: 89-96.
- [26] 王火清, 宫娜. Sm 对 AZ31 镁合金力学性能的影响[J]. 轻合金加工技术, 2017, 45(11): 57-62.
- [27] 李全安, 李克杰, 井晓天, 等. 稀土钐对 AZ61 合金组织和性能的影响[J]. 材料热处理学报, 2010, 31(1): 100-104.
- [28] HU Z, LIU R L, KAIRY S K, et al. Effect of Sm additions on the microstructure and corrosion behavior of magnesium alloy AZ91[J]. Corrosion Science, 2019, 149: 144-152.
- [29] HU Z, LI X, HUA Q, et al. Effects of Sm on microstructure and corrosion resistance of hot-extruded AZ61 magnesium alloys[J]. Journal of Materials Research, 2015, 30(23): 3 671-3 681.
- [30] FANG X, YI D, WANG B, et al. Effect of yttrium on microstructures and mechanical properties of hot rolled AZ61 wrought magnesium alloy[J]. Transactions of Nonferrous Metals Society of China, 2006, 16(5): 1 053-1 058.
- [31] 刘伯玉, 元炬凤. 微量 Y 元素对 AZ91D 镁合金组织与力学性能的影响[J]. 铸造技术, 2018, 39(5): 996-999.
- [32] CHEN L L, LI Q A, XIE J C. Effects of Ca and Y on microstructures and mechanical properties of magnesium alloy AZ81[J]. Applied Mechanics and Materials, 2014, 488-489: 154-157.
- [33] XU C X, BAI Z L, WANG Z Q, et al. Effect of Y on microstructure and corrosion resistance of AZ61 magnesium alloy[J]. Advanced Materials Research, 2011, 284-286: 1 529-1 532.
- [34] LI J, CHEN Z, JING J, et al. Effect of yttrium modification on the corrosion behavior of AZ63 magnesium alloy in sodium chloride solution[J]. Journal of Magnesium and Alloys, 2021, 9(2): 613-626.
- [35] ZHANG D D, ZHANG H, YU X H, et al. Effects of Gd on microstructure and mechanical properties of AZ61 magnesium alloy[J]. Advanced Materials Research, 2011, 284-286: 500-504.
- [36] 刘军, 张金玲, 渠治波, 等. 稀土 Gd 对 AZ31 镁合金耐蚀性能的影响[J]. 材料工程, 2018, 46(6): 73-79.
- [37] LIU J, YANG M, ZHANG X, et al. Effects of Ho content on microstructures and mechanical properties of Mg-Ho-Zn alloys[J]. Materials Characterization, 2019, 149: 198-205.
- [38] 贾亚斌, 邓世岐, 刘世雄, 等. 稀土 Ho 对 AZ61 合金显微组织及力学性能的影响[J]. 铸造设备与工艺, 2012(4): 17-21.
- [39] 宋雨来, 刘耀辉, 朱先勇, 等. Ho 对 AZ91 镁合金腐蚀行为的影响[J]. 吉林大学学报(工学版), 2011, 41(2): 366-370.
- [40] 肖代红, 黄伯云. 钕对 AZ91 镁合金铸态组织与力学性能的影响[J]. 中国稀土学报, 2008(1): 78-81.
- [41] REN Z, SONG J M, ZHU X R, et al. Effect of Ca, Sc and Er microalloying on the microstructure and properties of AZ61 alloys by electromagnetic casting[J]. Advanced Materials Research, 2010, 146-147: 1 825-1 830.
- [42] 崔晓明, 白朴存, 侯小虎, 等. Er 对 AZ91 镁合金铸态组织和耐蚀性能的影响[J]. 稀土, 2015, 36(4): 110-115.
- [43] 张德平, 田政, 张景怀, 等. 镱对 AZ91D 镁合金显微组织和力学性能的影响[J]. 中国稀土学报, 2009, 27(1): 104-109.
- [44] LI L, WANG Y, ZHANG C, et al. Effects of Yb concentration on recrystallization, texture and tensile properties of extruded ZK60 magnesium alloys[J]. Materials Science and Engineering, 2020, A788.
- [45] LI Y, ZHAO W, DING J, et al. Ignition-proof performance and mechanism of AZ91D-3Nd-xDy magnesium alloys at high temperatures[J]. China Foundry, 2018, 15(2): 97-102.
- [46] 李文平, 周宏, 赵世哲, 等. 镧对 AZ31 合金 β 相形状、均质化处理时间及单道次最大轧制率的影响[J]. 吉林大学学报(工学版), 2009, 39(4): 941-944.
- [47] DING J, QIN L, LI Y Y, et al. Effect of Nd and Dy addition on AZ91D ignition temperature and microhardness[J]. Materials Science Forum, 2014, 788: 34-40.
- [48] JIANG T, WANG N, PENG S, et al. Electrochemical formation of Mg-Lu alloy and alloy layer in molten LiCl-KCl[J]. Journal of Alloys and Compounds, 2016, 658: 198-209.
- [49] SAMANIEGO A, GUSIEVA K, LLORENTE I, et al. Exploring the possibility of protective surface oxides upon Mg alloy AZ31 via lutetium additions[J]. Corrosion Science, 2014, 89: 101-110.
- [50] LIN H, YANG M, TANG H, et al. Effect of minor Sc on the microstructure and mechanical properties of AZ91 Magnesium Alloy[J]. Progress in Natural Science: Materials International, 2018, 28(1): 66-73.
- [51] ZHOU S, ZHANG Z, LI M, et al. Effect of Sc on microstructure and mechanical properties of as-cast Al-Mg alloys[J]. Materials & Design, 2016, 90: 1 077-1 084.
- [52] ZHAO P, XIE T, XU X, et al. Designing high corrosion resistant peritectic magnesium alloys via Sc and Y addition[J]. Metallurgical and Materials Transactions, 2020, A51(5): 2 509-2 522.

(编辑:张正贺)

2021 年中国镁产品出口量创历史新高

海关统计数据显示,2021 年,中国累计出口各类镁产品 47.78 万 t,比 2020 年增长了 21.3%;累计出口金额 19.36 亿美元,同比增长 101.2%。2021 年,镁产品出口单价 4052.3 美元/t,同比增长 65.8%。

回顾历史数据,此前镁出口量的最高值是 2017 年的 46 万 t。2021 年,尽管中国镁行业与镁市场遭遇了诸多突如其来的外部冲击、压力和挑战,以及行业内部的多种变化和调整,但中国镁产品出口量、出口金额、出口单价均创历史最高水平。

其中,2021 年镁锭累计出口 28.13 万 t,较 2020 年的 20.35 万 t 增长了 38.2%;镁合金累计出口 10.87 万 t,较 2020 年的 10.72 万 t 增长了 1.4%;镁粉、粒累计出口 7.69 万 t,较 2020 年的 6.89 万 t 增长了 11.6%;锻轧镁(镁加工材)累计出口量 0.26 万 t,同比基本持平;镁制品出口量 0.52 万 t,同比增长 4%;累计出口废镁 0.34 万 t,同比下降 48.5%。

(摘自中国有色金属报)